

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10168297 A**(43) Date of publication of application: **23 . 06 . 98**

(51) Int. Cl.

**C08L 69/00**  
**C08K 3/32**  
**C08K 3/34**  
**C08K 5/521**  
**C08K 7/14**  
**C08L 67/00**  
**/(C08L 69/00 , C08L 67:00 , C08L**  
**21:00 , C08L 27:12 , C08L 83:04 )**

(21) Application number: **08353557**(22) Date of filing: **16 . 12 . 96**(71) Applicant: **KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor:  
**OONO YOSHITAKA**  
**OHARA YOICHI**  
**FUJITA KATSUTOYO**  
**MATSUMOTO KAZUAKI**  
**KOYAMA HIROSHI**  
**HIROBE KAZUFUMI**

**(54) FLAME-RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

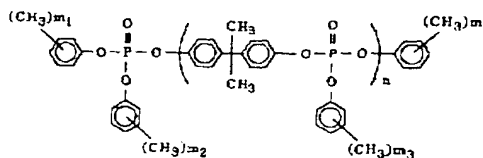
exemplified by red phosphorus coated with e.g. a thermosetting resin.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a flame-retardant resin composition which has an excellent molding flow and can give a molding having an excellent flame retardancy and heat resistance and persistent stabilized flame retardancy and deforming little even under high-temperature high-humidity conditions by mixing a mixture comprising a polycarbonate resin and a polyester resin with a limited organophosphorus flame retardant and a stabilized red phosphorus flame retardant in a specified ratio.

**SOLUTION:** This composition comprises 100 pts.wt. mixture comprising a polycarbonate resin (A) and a thermoplastic polyester resin (B) in a ratio of 85/15 to 50/50 by weight, 1-11 pts.wt. organophosphorus flame retardant (C) represented by the formula (wherein  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  and  $m_4$  are each 0-2; and  $n$  is 1-15) and 0.05-5 pts.wt. stabilized red phosphorus flame retardant (D). Component A is desirably made from bisphenol A and has desirably a viscosity-average molecular weight of 18,000-35,000. Component B used is exemplified by polyethylene terephthalate. An example of component C is bisphenol A poly(diglycidyl) phosphate. Component D is





(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-168297

(43)公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 69/00

C 0 8 L 69/00

C 0 8 K 3/32

C 0 8 K 3/32

3/34

3/34

5/521

5/521

7/14

7/14

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-353557

(22)出願日 平成8年(1996)12月16日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 大野 良貴

大阪府摂津市三島2-13-13-105

(72)発明者 大原 洋一

兵庫県加東郡社町山口30

(72)発明者 藤田 克豊

兵庫県川西市錦松台11-9

(72)発明者 松本 一昭

大阪府八尾市北木の本5丁目111

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 有機リン系難燃剤および安定化赤リン系難燃剤を併用することにより難燃化する際に、特定の有機リン系難燃剤を選択的に用いることによってすぐれた流動性、耐熱性、低金型汚染性を有し、比較的長時間高温下にさらされても難燃性の低下が少なく、高温高湿下にさらされても成形体の変形が少ない、難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供する。

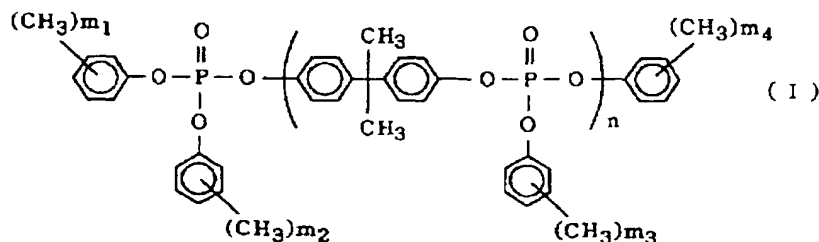
【解決手段】 (A) ポリカーボネート系樹脂50～85重量部および(B) 熱可塑性ポリエステル系樹脂15～50重量部からなる樹脂混合物100重量部に対し、(C) 特定の有機リン系難燃剤1～11重量部および(D) 安定化赤リン系難燃剤0.05～5重量部を含有する難燃性熱可塑性組成物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリカーボネート系樹脂および  
(B) 熱可塑性ポリエステル系樹脂を 85/15~50\*

\* / 50 の重量比で含有する樹脂混合物 (AB) 100 重量部、(C) 一般式 (I) :

【化 1】



(式中、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ は、0~2の整数、 $n$ は1~15の整数を示す) で表わされる有機リン系難燃剤 1~11 重量部、および (D) 安定化赤リン系難燃剤 0.05~5 重量部を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに、(E) ガラス転移温度が 0℃以下であるゴム状弾性体 1~15 重量部を含有する請求項 1 記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 さらに、(F) フッ素系樹脂および(または) シリコン 0.01~5 重量部を含有する請求項 1 または 2 記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 さらに、(G) 強化充填剤 0.5~100 重量部を含有する請求項 1、2 または 3 記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 さらに、(H) エポキシ化合物 0.01~5 重量部を含有する請求項 1、2、3 または 4 記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。より詳しくは、特定の有機リン系難燃剤および安定化赤リン系難燃剤で難燃化され、すぐれた成形流動性、耐熱性および低金型汚染性を有し、高温下に比較的長時間さらされても難燃性の低下が少なく、さらに高温高湿度下にさらされても成形体の変形が少ない難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート系樹脂は、耐衝撃性、耐熱性などにすぐれた熱可塑性樹脂であり、機械、自動車、電気、電子などの分野における部品などとして広く用いられている。

【0003】 前記ポリカーボネート系樹脂のうちの芳香族ポリカーボネート系樹脂は、ガラス転移温度が高く、耐熱性が高いという特徴を有する反面、加工時に十分な流動性がえられないばかりが多いため、芳香族ポリカーボネート系樹脂の加工には 300℃付近の比較的高い加工温度が要求される。また、射出成形などで芳香族ポリカーボネート系樹脂を成形するにあいには、比較的高い射出速度および圧力が要求される。

【0004】 一方、熱可塑性ポリエステル系樹脂は、機械的特性、電気的特性、さらには耐薬品性などにすぐ

れ、かつ、それ自身の結晶融点以上に加熱すれば、良好な成形流動性を示すので、従来から繊維、フィルム、成形材料などとして広く用いられている。

【0005】 このような熱可塑性ポリエステル系樹脂の特性を利用して、ポリカーボネート系樹脂、とくに芳香族ポリカーボネート系樹脂における流動性などの問題を改善する試みがなされている。たとえば、特公昭 36-14035 号公報、特公昭 39-20434 号公報、特開昭 59-176345 号公報には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂をポリカーボネート系樹脂に添加した組成物が提案されている。

【0006】 ところで、熱可塑性樹脂を使用するばあい、火災に対する安全性を確保するため、使用する樹脂が UL-94 V-0 (米国アンダーライターズラボラトリ規格) に適合するというように、高度な難燃性が要求されるばかりが多く、このため種々の難燃剤が検討・開発されてきている。

【0007】 また近年、ヨーロッパを中心として環境問題に関する関心の高まりから、リン系難燃剤などのハロゲンを含まない難燃剤の使用が種々検討されている。前記リン系難燃剤としては、有機リン系化合物、赤リン系難燃剤などがあげられる。

【0008】 前記有機リン系化合物の例としては、たとえば特開昭 63-227632 号公報、特開平 5-1079 号公報、特開平 5-279513 号公報に記載されている化合物があげられている。

【0009】 前記有機リン系難燃剤を用いて難燃化された組成物についても、特開平 5-179123 号公報には、ポリカーボネート系樹脂およびポリカーボネート系樹脂以外の樹脂からなる樹脂組成物に、有機リン系難燃剤、ホウ素化合物、ポリオルガノシロキサン、フッ素系樹脂を配合した難燃性樹脂組成物が、特開平 6-192553 号公報には、ポリカーボネート系樹脂およびポリアルキレンテレフタレート系樹脂からなる樹脂組成物に、グラフト共重合体、オリゴマー性有機リン系難燃剤、フッ素化ポリオレフィンを添加した難燃性樹脂組成物が記載されている。

【0010】 前記赤リン系難燃剤の例としては、特公昭 54-39200 号公報、特開昭 55-10463 号公

報、特公平5-8125号公報に記載されている赤リン系難燃剤があげられる。

【0011】前記赤リン系難燃剤を用いて難燃化された組成物としては、たとえば特開昭48-85642号公報、特開昭50-78651号公報には、ポリカーボネート系樹脂に粉末状の赤リンを添加した難燃性樹脂組成物が記載されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】このような難燃性樹脂組成物が用いられる分野、たとえば電気・電子部品の分野においては、組立工程の簡素化やコストダウンなどが求められており、部品の一体化や薄肉化が進められている。したがって、このような部品に用いられる材料においては、良好な成形流動性ととともに、高い耐熱性、高度な難燃性を維持することなどが求められている。

【0013】しかしながら、ポリカーボネート系樹脂と有機リン系難燃剤またはポリカーボネート系樹脂と熱可塑性ポリエステル系樹脂および有機リン系難燃剤とからなる難燃性樹脂組成物において、良好な成形流動性をうためには有機リン系難燃剤または熱可塑性ポリエステル系樹脂および有機リン系難燃剤を増量する必要があるが、このような組成物にすると、耐熱性が大幅に低下する。また、熱可塑性ポリエステル系樹脂を増量すると難燃性の低下が見られ、有機リン系難燃剤を増量する必要があるが、さらなる耐熱性の低下を招く。さらに、有機リン系難燃剤は比較的分解温度が低く、前記難燃性樹脂組成物を射出成形などによって成形する際に分解ガスが発生し、金型汚染の問題が生じたり、また、えられた成形体が高温下で比較的長時間処理されると難燃性が低下したり、高温高湿下にさらされると成形体に変形してしまうなど、長期安定難燃性、耐湿熱性の問題も生じる。

【0014】また、ポリカーボネート系樹脂に赤リン系難燃剤を添加した組成物は、成形流動性が不充分であるばかりが多く、さらに、前記難燃性樹脂組成物を射出成形などによって成形する際に、特有の臭気を有するガス\*

\*が発生し、人体に悪影響を及ぼすなどの問題がある。

【0015】前記問題を解決するために、本発明者らは先に、ポリカーボネート系樹脂および熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる樹脂組成物に有機リン系難燃剤および赤リン系難燃剤、さらには、フッ素系樹脂、シリコン樹脂などの難燃化助剤を添加した難燃性樹脂組成物を提案しており、金型汚染が少なく、良好な成形流動性、高度な難燃性、高い耐熱性を有する組成物がえられているが、高温下で比較的長時間処理すると成形体の難燃性が低下したり、高温高湿下にさらされると成形体に変形するなどの問題がある。

【0016】本発明は、前記問題を解決するためになされたものであり、その目的は良好な成形流動性、高度な難燃性、高い耐熱性を有し、かつ、高温下で比較的長時間処理したばあいの成形体の難燃性（長期安定難燃性）にすぐれ、耐湿熱性にすぐれ、金型汚染の少ない難燃性樹脂組成物を提供することにある。

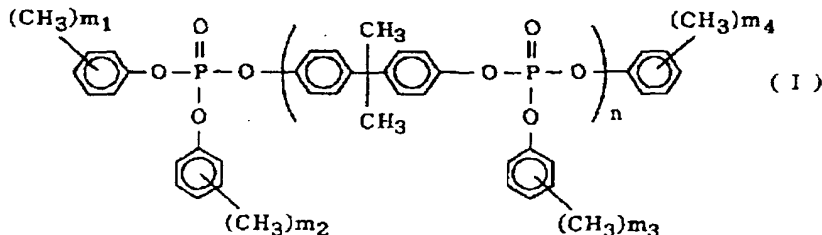
【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ポリカーボネート系樹脂およびポリエステル系樹脂からなる樹脂混合物に、特定の有機リン系難燃剤と安定化赤リン系難燃剤を特定割合で添加することにより、成形流動性が良好で、高度な難燃性、高い耐熱性を有し、さらに驚くべきことに、成形体を高温下で比較的長時間処理しても難燃性の低下が少なく、高温高湿下にさらされても成形体の変形が少なく、金型汚染の少ない難燃性樹脂組成物がえられることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】すなわち、本発明は、(A)ポリカーボネート系樹脂および(B)熱可塑性ポリエステル系樹脂を85/15～50/50の重量比で含有する樹脂混合物(AB)100部(重量部、以下同様)、(C)一般式(I)：

【0019】

【化2】



【0020】(式中、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ は、0～2の整数、 $n$ は1～15の整数を示す)で表わされる有機リン系難燃剤1～11部、および(D)安定化赤リン系難燃剤0.05～5部を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項1)、さらに、(E)ガラス転移温度が0℃以下であるゴム状弾性体1～15部を含有する請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項2)、さらに、(F)フッ素系樹脂および(または)シリコン

0.01～5部を含有する請求項1または2記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項3)、さらに、(G)強化充填剤0.5～100部を含有する請求項1、2または3記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項4)、およびさらに、(H)エポキシ化合物0.01～5部を含有する請求項1、2、3または4記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物(請求項5)に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明で使用する(A)成分であるポリカーボネート系樹脂(A)は、具体的には2価以上のフェノール系化合物と、ホスゲン、ジフェニルカーボネートのような炭酸ジエステル化合物とを反応させてえられる熱可塑性樹脂で、本発明の組成物に耐衝撃性、耐熱変形性、機械的強度などの特性を付与するために使用される成分である。

【0022】前記2価以上のフェノール系化合物として様々なものが存在するが、とくに2価フェノール化合物である2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称 ビスフェノールA)が経済的、機械的強度の点から好ましい。ビスフェノールA以外の2価フェノール化合物の例としては、たとえばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)- (4-イソプロピルフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-ナフチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2-メチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1-エチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4-メチル-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンなどのジヒドロキシジアリールアルカン類；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンなどのジヒドロキシジアリ

ールシクロアルカン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類；4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類；9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシアリールフルオレン類などがあげられる。また、2価フェノール化合物以外に、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類；1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類などが2価のフェノール系化合物として使用しうる。

【0023】なお、3価以上のフェノール系化合物も、えられるポリカーボネート系樹脂(A)が熱可塑性を維持する範囲で使用しうる。前記3価以上のフェノール系化合物の例としては、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシフェニルエーテル、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニル-2-プロパン、2, 2'-ビス(2, 4-ジヒドロキシ)プロパン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニルメタン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ジヒドロキシフェニル)エチル]-3-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ジヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプタン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)

ル) エタン、2, 2-ビス [4, 4-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル] プロパン、2, 6-ビス (2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルベンジル) -4-イソプロピルフェノール、ビス [2-ヒドロキシ-3- (2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル) -5-メチルフェニル] メタン、ビス [2-ヒドロキシ-3- (2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルベンジル) -5-メチルフェニル] メタン、テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、トリス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン、2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン、1, 3-ビス (2', 4'-ジヒドロキシフェニルイソプロピル) ベンゼン、トリス (4'-ヒドロキシフェニル) -アミル-s-トリアジンなどがあげられる。

【0024】これらの2価以上のフェノール系化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】ポリカーボネート系樹脂 (A) には、必要に応じて、3価以上のフェノール系化合物以外にも分岐ポリカーボネート系樹脂にするための成分を、耐薬品性、熱安定性、機械的物性を損わない範囲で含有させることができる。前記分岐ポリカーボネート系樹脂をうるために用いられる3価以上のフェノール系化合物以外の成分 (分岐剤) としては、たとえばフロログルシン、メリト酸、トリメリト酸、トリメリト酸クロリド、無水トリメリト酸、没食子酸、没食子酸n-プロピル、プロトカテック酸、ピロメリト酸、ピロメリト酸二無水物、 $\alpha$ -レゾルシン酸、 $\beta$ -レゾルシン酸、レゾルシンアルデヒド、トリメチルクロリド、イサチンビス (o-クレゾール)、トリメチルトリクロリド、4-クロロホルミルフタル酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などがあげられる。

【0026】この他、ポリカーボネート系樹脂 (A) の共重合成分として、たとえばアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの直鎖状脂肪酸2価カルボン酸を用いてもよい。

【0027】また、ポリカーボネート系樹脂 (A) の成分として、必要に応じて、重合時の末端停止剤として使用される公知の各種のものを、耐薬品性、熱安定性、機械的物性を損わない範囲で用いてもよい。具体的には、1価フェノール系化合物である、たとえばフェノール、p-クレゾール、p-t-ブチルフェノール、p-t-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、プロモフェノール、トリプロモフェノール、ノニルフェノールなどがあげられる。

【0028】前記炭酸ジエステル化合物としては、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジ

アルキルカーボネートがあげられる。

【0029】本発明に用いられるポリカーボネート系樹脂 (A) の粘度平均分子量は、好ましくは10000~60000、さらに好ましくは15000~45000、とくに好ましくは18000~35000である。粘度平均分子量が10000未満ではえられる樹脂組成物の強度や耐熱性などが不充分であるばあいが多い。粘度平均分子量が60000をこえると、成形加工性が不充分であるばあいが多い。

【0030】前記のごときポリカーボネート系樹脂

(A) の具体例としては、たとえばビスフェノールAとジフェニルカーボネートとを反応させてえられるポリカーボネート樹脂、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタンとジフェニルカーボネートとを反応させてえられるポリカーボネート樹脂などがあげられる。

【0031】また、ポリカーボネート系樹脂 (A) として、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部とからなるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いてもよい。このポリオルガノシロキサン部の重合度は5以上が好ましい。さらに、難燃性を高めるために、リン化合物との共重合体、リン系化合物で末端封止したポリマーを用いてもよい。さらに、耐候性を高めるために、ベンゾトリアゾール基を有する2価フェノールとの共重合体を使用してもよい。

【0032】このようなポリカーボネート系樹脂は、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせ用いるばあいの組み合わせ方には限定はなく、たとえばモノマー単位が異なるもの、共重合モル比が異なるもの、分子量が異なるものなどを任意に組み合わせることができる。

【0033】本発明で用いられる (B) 成分である熱可塑性ポリエステル系樹脂 (B) は、2価以上の芳香族カルボン酸成分と2価以上のアルコールおよび (または) フェノール成分とを公知の方法で重縮合することによりえられる熱可塑性芳香族ポリエステル系樹脂であり、成形流動性および耐薬品性を高めるために用いる成分である。

【0034】前記2価以上の芳香族カルボン酸成分としては、炭素数8~22の2価以上の芳香族カルボン酸やこれらのエステル形成性誘導体が用いられる。前記2価以上の芳香族カルボン酸成分の具体例としては、たとえばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス (p-カルボジフェニル) メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス (フェノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸などの2価芳香族カルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上の芳香族カルボン酸、これらのエステル形成能を有する誘導体があげられる。これらのうちでは、テレフタル酸、イソフタル

酸、ナフタレンジカルボン酸が、取り扱い易さ、反応の容易さ、えられる樹脂の物性（たとえば耐熱性、耐湿性、機械的性質など）などにすぐれる点から好ましい。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】前記2価以上のアルコールおよび（または）フェノール成分としては、炭素数2～15の脂肪族化合物、炭素数6～20の脂環式化合物、炭素数6～40の芳香族化合物であって分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、これらのエステル形成性誘導体が用いられる。前記2価以上のアルコールおよび（または）フェノール成分の具体例としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、デカンジオール、ネオペンチルグリコールなどの2価脂肪族アルコール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオールなどの2価脂環式アルコール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ヒドロキノンなどの芳香族ジオール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコールまたはフェノール系化合物、それらのエステル形成能を有する誘導体があげられる。これらのうちでは、エチレングリコール、ブタンジオールが、取り扱い易さ、反応の容易さ、えられる樹脂の物性（たとえば耐湿性、耐熱性など）などがすぐれる点から好ましい。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0036】熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)には、前記の酸成分ならびにアルコールおよび（または）フェノール成分以外に、所望の特性を損わない範囲で、公知の共重合可能な成分が共重合されていてもよい。このような共重合可能な成分としては、炭素数4～12の2価以上の脂肪族カルボン酸、炭素数8～15の2価以上の脂環式カルボン酸などのカルボン酸類およびこれらのエステル形成性誘導体があげられる。これらの具体例としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マレイン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸などのジカルボン酸、それらのエステル形成能を有する誘導体があげられる。また、p-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸のようなオキシ酸、これらのエステル形成性誘導体、ε-カプロラク톤のような環状エステルなども共重合成分として使用可能である。さらに、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレンオキサライド・プロピレンオキサライド)ブロックおよび（または）ランダム共重合体、ビスフェノール

A共重合ポリエチレンオキシド付加重合体、同プロピレンオキシド付加重合体、同テトラヒドロフラン付加重合体、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール単位を高分子鎖中に一部共重合させたものを用いることもできる。前記成分の共重合量としては、概ね20%以下が好ましく、さらには15%以下、とくには10%以下である。

【0037】熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)は、アルキレンテレフタレート単位を80%以上、さらには85%以上、とくには90%以上有するポリアルキレンテレフタレート系樹脂であるのが、えられる組成物の耐熱性、結晶性などの物性バランスがすぐれる点から好ましい。

【0038】熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)のフェノール/テトラクロロエタン=1/1(重量比)混合溶媒中、25℃で測定したときの対数粘度(IV)は、好ましくは0.30～2.00dl/g、さらに好ましくは0.40～1.80dl/g、とくに好ましくは0.50～1.60dl/gである。対数粘度が0.30dl/g未満では、成形体の耐熱性や機械的強度が不充分であるばあいが多く、2.00dl/gをこえると、成形流動性が低下する傾向がある。

【0039】熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)の具体例としては、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上組み合わせて使用するばあいの組み合わせ方にはとくに限定はなく、たとえば共重合成分やモル比が異なるものおよび（または）分子量が異なるものを任意に組み合わせることができる。

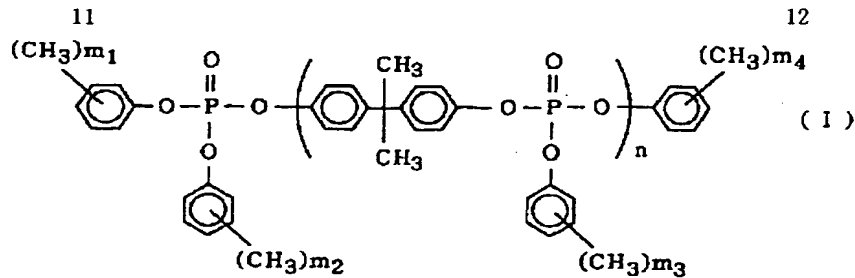
【0040】ポリカーボネート系樹脂(A)および熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)の使用割合は、重量比で85/15～50/50、好ましくは82/18～55/45、さらに好ましくは80/20～60/40である。使用割合が85/15をこえると、えられる組成物の成形流動性が不充分であるばあいが多く、50/50未満であると、すぐれた難燃性、耐熱性がえられないばあいがあり好ましくない。

【0041】本発明で用いられる(C)成分である一般式(I)：

【0042】

【化3】





【0043】(式中、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ は、0～2の整数、 $n$ は1～15の整数を示す)で表わされる有機リン系難燃剤(C)は、難燃性および成形流動性を高めるために使用される成分である。

【0044】有機リン系難燃剤(C)は、特定の単官能フェノール、すなわちフェノール、モノメチルフェノールおよびジメチルフェノールの少なくとも1種と、特定の2官能フェノール、すなわち2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとをオキシ塩化リンと反応させることによりえられるが、この製法になら制約されるものではない。

【0045】一般式(I)における $m_1$ ～ $m_4$ は熱安定性の面から1または2が好ましい。また、 $n$ は1～15、好ましくは1～10、さらに好ましくは1～7の整数であってその数によって耐熱性、加工性が異なってくる。

【0046】有機リン系難燃剤(C)の具体例としては、一般式(I)における $m_1$ ～ $m_4$ がすべて1で $n$ が1であるビスフェノールAポリ(ジクレジル)ホスフェート、 $m_1$ ～ $m_4$ がすべて0で $n$ が1であるビスフェノールAポリ(ジフェニル)ホスフェート、 $m_1$ ～ $m_4$ がすべて2で $n$ が1であるビスフェノールAポリ(ジキシレニル)ホスフェートや、前記化合物における $n$ が1～15のものなどがあげられる。また、有機リン系難燃剤(C)は $n$ 量体の混合物であってもかまわない。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上組み合わせ使用するばあいの組み合わせ方には限定はなく、たとえば構造の異なるもの、分子量の異なるものなどを任意に組み合わせることができる。

【0047】有機リン系難燃剤(C)の配合量は、ポリカーボネート系樹脂(A)および熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)からなる樹脂混合物(AB)100部に対して1～11部、好ましくは1.5～10部、さらに好ましくは2～9部である。前記配合量が1部未満では、えられる成形品の成形流動性が不充分であり、11部をこえると、耐熱性、長期安定難燃性、耐湿熱性などに劣る。

【0048】本発明で用いられる(D)成分である安定化赤リン系難燃剤(D)は、難燃性を高めるために使用される成分であり、その代表例としては、たとえば熱硬化性樹脂被膜、金属水酸化物被膜および金属メッキ被膜から選ばれた1種以上の被膜により被覆された赤リンがあげられる。このように赤リンを被膜により被覆するこ

とにより、取扱性にすぐれ、かつ組成物の物性の低下が少なくなる。

【0049】前記被膜を形成する熱硬化性樹脂、金属水酸化物、金属メッキを構成する金属としては、赤リンを被覆できるものであればとくに制限はない。

【0050】前記熱硬化性樹脂の具体例としては、フェノール-ホルマリン系樹脂、尿素-ホルマリン系樹脂、メラミン-ホルマリン系樹脂、アルキッド系樹脂など、前記金属水酸化物の具体例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンなど、前記金属メッキ被膜、たとえば無電解メッキ被膜を形成する金属の具体例としては、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Mn、Ti、Zr、Alまたはこれらの合金などがあげられる。

【0051】前記赤リンを被覆する被膜は、単独材料からの被膜であってもよく、2種以上の材料を組み合わせた被膜であってもよく、2重以上に積層した被膜であってもよい。

【0052】安定化赤リン系難燃剤(D)における赤リンの含有率は70%以上であるのが難燃化の効率の点から好ましく、さらには80%以上であるのが好ましい。赤リンの含有率の上限は99.5%であるのが作業環境の安全性の点から好ましく、99.0%であるのがさらに好ましい。

【0053】安定化赤リン系難燃剤(D)の平均粒径としては1～70 $\mu$ mであるのが成形体の外観および作業環境の安全性の点から好ましく、さらには3～60 $\mu$ mのものが好ましい。

【0054】安定化赤リン系難燃剤(D)は、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上組み合わせ使用するばあいの組み合わせ方には限定はなく、たとえば被膜の異なるもの、粒径などの異なるものを任意に組み合わせることができる。

【0055】安定化赤リン系難燃剤(D)の配合量は、ポリカーボネート系樹脂(A)および熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)からなる樹脂混合物(AB)100部に対して0.05～5部であり、好ましくは0.07～4部、さらに好ましくは0.1～3部である。配合量が0.05部未満では、えられる成形品の難燃性が不充分であり、5部をこえると、成形時に臭気の発生を伴うとともに金型汚染性に劣る。

【0056】本発明では、えられる成形体の衝撃強度、靱性、耐薬品性などを高めるために、(E)成分である

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $0^\circ\text{C}$  以下であるゴム状弾性体 (E) を添加してもよい。

【0057】ゴム状弾性体 (E) は、 $T_g$  が  $0^\circ\text{C}$  以下であるが、さらには  $-20^\circ\text{C}$  以下のものが、えられる樹脂の衝撃強度が向上するため好ましい。

【0058】ゴム状弾性体 (E) は、 $T_g$  が  $0^\circ\text{C}$  以下のゴム状弾性体であるかぎりとくに限定はなく、たとえばポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、(メタ)アクリル酸アルキルエステル-ブタジエンゴムなどのジエン系ゴム、アクリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、シロキサンゴムなどのゴム、前記ゴムにビニル系単量体をグラフト共重させたグラフト重合体、オレフィン系樹脂などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちではグラフト重合体およびオレフィン系樹脂のうちの1種以上を用いるのが好ましい。

【0059】前記グラフト重合体の製造に用いるビニル系単量体とは、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、その他ゴムにグラフト重合させることが可能なビニル系化合物のことである。

【0060】前記芳香族ビニル化合物の例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ビニルトルエンなどが、シアン化ビニル化合物の例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの例としては、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレートなどが、その他のビニル系化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、酢酸ビニル、無水マレイン酸、*N*-フェニルマレイミドなどがあげられる。

【0061】前記ゴムとビニル系単量体とを共重合させる際の共重合割合にはとくに制限はないが、衝撃強度をより高めるため好ましい割合としては、重量比で  $10/90 \sim 90/10$ 、さらには、 $30/70 \sim 80/20$  である。前記共重合割合が  $10/90$  未満では耐衝撃性の向上効果が少なくなり、 $90/10$  をこえると樹脂混合物 (AB) との相溶性が低下する傾向がある。

【0062】ゴム状弾性体 (E) のうちのオレフィン系樹脂は、狭義のポリオレフィンの他に、ポリジエン、それら2種以上からなる混合物、オレフィンモノマーとジエンモノマーの1種以上とからなる共重合体、オレフィンモノマーとこれと共重合可能な他のビニル系モノマーの1種以上とからなる共重合体などを包含する広義の概念として用いられることばである。たとえば、エチレ

ン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、イソブテン、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、フェニルプロパジエン、シクロペンタジエン、1,5-ノルボルナジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-シクロオクタジエン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -非共役ジエン類などのモノマー群から1種または2種以上の組み合わせで選ばれた単独重合体または共重合体、さらに、これらの単独重合体および共重合体の2種以上からなる混合物があげられる。これらの中でも、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが、えられる組成物の耐薬品性が向上する点から好ましく用いられる。

【0063】また、前記オレフィンモノマーと、これと共重合可能な他のビニル系モノマーの1種以上とからなる共重合体としては、オレフィンモノマーと(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、無水マレイン酸、*N*-フェニルマレイミド、一酸化炭素などとの共重合体などがあげられる。

【0064】前記共重合体の具体例としては、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・ブチルアクリレート・一酸化炭素3元共重合体、エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・グリシジルメタクリレート・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸・*N*-フェニルマレイミド共重合体などがあげられる。

【0065】これらポリオレフィン系樹脂の重合方法にはとくに制限はなく、種々の方法で重合可能である。ポリエチレンであれば、重合方法により高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレンなどがえられるが、いずれも好ましく用いることができる。

【0066】なおゴム状弾性体 (E) として、グラフト重合体とオレフィン系樹脂とを併用添加することにより、耐衝撃性・耐薬品性などの効果をさらに高めることができる。

【0067】ゴム状弾性体 (E) の配合量は、樹脂混合物 (AB)  $100$  部に対して好ましくは  $1 \sim 15$  部、さらに好ましくは  $1.5 \sim 12$  部、とくに好ましくは  $2 \sim 10$  部である。前記配合量が  $15$  部をこえると剛性、耐熱性などが低下する傾向にあり、また、ゴム状弾性体 (E) を用いることによる明確な効果をうるためには、 $1$  部以上用いるのが好ましい。

【0068】本発明では、さらに難燃性を向上させる目的で (F) 成分であるフッ素系樹脂および(または)シリコン (F) を用いることができる。

【0069】前記フッ素系樹脂とは、樹脂中にフッ素原子を  $5\%$  以上、さらには  $10\%$  以上含有する樹脂のこと

10

20

30

40

50

である。具体例としては、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体などがあげられる。また、えられる成形品の難燃性などの物性を損わない範囲（通常、フッ素原子の含有率が5%以上になる範囲）で必要に応じて、該フッ素系樹脂の製造に用いる単量体と共重合可能な単量体（たとえば $\alpha$ -オレフィンなど）とを併用して重合させてえられる共重合体を用いてもよい。これらのフッ素系樹脂は単独で用いてもよく2

【0070】前記フッ素系樹脂の分子量は、100万～2000万が好ましく、さらに好ましくは200万～1000万である。

【0071】これらフッ素系樹脂は、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合などの通常公知の製造方法により製造することができる。

【0072】前記シリコンとは、（ポリ）オルガノシロキサンのことであり、ジメチルシロキサン、フェニルメチルシロキサンなどのモノオルガノシロキサン、およびこれらを重合してえられるポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン、これらの共重合体などのオルガノポリシロキサンなどが具体例としてあげられる。

【0073】前記オルガノポリシロキサンのばあい、分子末端がエポキシ基、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基、エーテル結合で結合されるたとえばポリエーテル基などにより置換された変性シリコンも有用である。なかでも数平均分子量が200以上、さらには1000～5000000の範囲の重合体であるの

【0074】前記シリコンの形態にもとくに制限はなく、オイル状、ガム状、ワニス状、粉体状、ペレット状などの任意のものが利用可能である。

【0075】フッ素系樹脂および（または）シリコン（F）を配合するばあいの配合量は、樹脂混合物（A、B）100部に対して好ましくは0.01～5部、さらに好ましくは0.03～4部、とくに好ましくは0.05～3.5部である。配合量が0.01部未満では、難燃性をさらに向上させる効果が小さく、5部をこえ

【0076】本発明の組成物には、さらに耐熱性、機械的強度などの向上をはかるために（G）成分である強化充填剤（G）を加えてもよい。

【0077】強化充填剤（G）の具体例としては、たとえばガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維などの繊維状充填剤、ガラスビーズ、ガラスフレーク、タルク、マイカ、カオリン、ワラストナイト、スメクタイト、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどがあげられる。これらのうちでは、珪酸塩化

合物および（または）繊維状強化剤が耐熱性、機械的性質などの点から好ましい。

【0078】前記珪酸塩化合物とは、化学組成として $SiO_2$ 単位を含む粉体状、粒状、針状、板状などの形状をもつ化合物であって、具体例としては、たとえば珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、タルク、マイカ、ワラストナイト、カオリン、珪藻土、スメクタイトなどがあげられる。これらは天然物であっても合成されたものであってもよい。なかでもタルク、マイカ、カオリン、スメクタイトが耐湿性などの点から好ましく、とくにマイカ、タルクが好ましい。

【0079】前記珪酸塩化合物の好ましい平均径（顕微鏡写真を画像処理することにより求められる円に換算したばあいの粒径）にはとくに制限はないが、好ましい平均径は0.01～100 $\mu m$ 、さらには0.1～50 $\mu m$ 、とくには0.3～40 $\mu m$ である。平均径が0.01 $\mu m$ 未満では強度改善効果が充分でなく、100 $\mu m$ をこえると靱性が低下する傾向にある。

【0080】前記珪酸塩化合物は、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などの表面処理剤で処理されていてもよい。前記シラン系カップリング剤としては、たとえばエポキシ系シラン、アミノ系シラン、ビニル系シランなど、チタネート系カップリング剤としては、たとえばモノアルコキシ型、キレート型、コーディネート型のものなどがあげられる。

【0081】前記珪酸塩化合物を表面処理剤で処理する方法にはとくに限定はなく、通常の方法で実施しうる。たとえば、層状珪酸塩に該表面処理剤を添加し、溶液中でそのままあるいは加熱しながら攪拌あるいは混合することにより行なうことができる。

【0082】前記繊維状強化剤としては、ガラス繊維、カーボン繊維があげられる。繊維状強化剤を用いるばあい、作業性の面から、集束剤にて処理されたチョップドストランドガラス繊維を用いるのが好ましい。また、樹脂と繊維状強化剤との密着性を高めるため、繊維状強化剤の表面をカップリング剤で処理したものが好ましく、バインダーを用いたものであってもよい。カップリング剤としては、前記と同様の化合物があげられる。

【0083】強化充填剤（G）としてガラス繊維を用いるばあい、直径1～20 $\mu m$ 、長さ0.01～50mm程度のものが好ましい。繊維長が短すぎると強化の効果が充分でなく、逆に、長すぎると成形品の表面性や押出加工性、成形加工性がわるくなる。

【0084】強化充填剤（G）は単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。2種以上を組み合わせて用いるばあいの組み合わせ方にはとくに制限はないが、好ましい組み合わせとしては、マイカ、タルクおよびガラス繊維から選ばれる2種以上の強化充填剤の組み合わせがあげられる。

【0085】強化充填剤（G）を配合するばあいの配合

量としては、樹脂混合物 (A B) 100部に対して好ましくは0.5~100部、さらに好ましくは1~60部、とくに好ましくは2~40部である。配合量が0.5部未満のばあいには耐熱性向上効果が小さく、100部をこえると、成形品の表面性や押出加工性、成形加工性がわるくなる。

【0086】本発明の組成物には、さらに金型汚染および燃焼時のドリップングを抑制するとともに、熱安定性、耐湿熱性を向上させるためにエポキシ系化合物 (H) を配合してもよい。

【0087】エポキシ化合物 (H) とは、分子内に少なくとも1つ、好ましくは2~3のエポキシ基を有し、好ましくはエポキシ当量100~2000の分子内にハロゲン原子を含有しない化合物である。その具体例としては、N-グリシジルフタルイミド、N-グリシジルトetraヒドロフタルイミド、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ネオヘキセンオキシド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、レゾルシノール型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、オルトクレゾールノボラック型エポキシ化合物、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体などがあげられる。これらのうちではビスフェノールA型エポキシ化合物が耐熱性、低揮発性、熱安定性、耐湿性の点から好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0088】エポキシ系化合物 (H) を配合するばあいの配合量としては、樹脂混合物 (A B) 100部に対して好ましくは0.01~5部、さらに好ましくは0.05~4.5部、とくに好ましくは0.1~4部である。配合量が0.01部未満のばあいには、金型汚染性、熱安定性、耐湿熱性の改善効果が小さく、5部をこえると、難燃性が低下する。

【0089】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損わない範囲でさらに他の任意の熱可塑性あるいは熱硬化性の樹脂、たとえば液晶ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ゴム状弾性体などを単独あるいは2種以上組み合わせて添加してもよい。

【0090】また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物をより高性能にするために、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などの酸化防止剤、リン系安定剤などの熱安定剤などを単独でまたは2種以上併せて使用してもよい。さらに必要に応じて、通常よく知られた前記以外の安定剤、滑剤、離型剤、可塑剤、リン系以外の難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性付与剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤などの添加剤を単独でまたは2種以上組み合わせ使用してもよい。

【0091】本発明の組成物の製造方法にはとくに限定はない。たとえば前記成分、および他の添加剤、樹脂などを乾燥後、単軸押出機、2軸押出機のような熔融混練機を用いて熔融混練する方法などによって製造することができる。また、配合剤が液体であるばあいには、液体供給ポンプなどを用いて熔融混練機に途中添加して製造することもできる。

【0092】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の成形加工法にはとくに限定はなく、熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、たとえば射出成形法、ブロー成形法、押出成形法、真空成形法、プレス成形法、カレンダー成形法などが適用できる。

【0093】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、種々の用途に好適に使用される。好ましい用途としては、家電、OA機器部品、自動車部品などの射出成形品、ブロー成形品、押出成形品などがあげられる。

【0094】本発明の好ましい実施態様としては、たとえば、(A) 成分としてビスフェノールAとジフェニルカーボネートとを反応させてえられる粘度平均分子量25000のポリカーボネート樹脂を、(B) 成分としてポリエチレンテレフタレート単位を95%有し、フェノール/テトラクロロエタン=1/1 (重量比) 混合溶媒中、25℃で測定したときの対数粘度 (IV) が0.7 dl/gであるポリエチレンテレフタレート系樹脂を用いた成分比 (A) / (B) = 70/30 (重量比) である樹脂混合物 (A B) 100部に対し、(C) 成分として5量体であるビスフェノールAポリ (ジフェニル) フォスフェートを5部、(D) 成分としてフェノール樹脂で被膜された赤リン含有率95%である安定化赤リン系難燃剤を3.5部含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物があげられる。このばあい流動性、難燃性、耐熱性、金型汚染性、長期安定難燃性、耐湿熱性のいずれにおいてもすぐれた特性を有する。

【0095】

【実施例】つぎに実施例をあげて、本発明の組成物をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0096】なお、実施例および比較例で用いる成分を表1にまとめて示す。

【0097】

【表1】

表 1

成分	略号	内 容	会社名、商品名他
ポリカーボネート系樹脂 (A)	PC (A1)	粘度平均分子量約22000のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂	
	PC (A2)	粘度平均分子量約28800のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂	
熱可塑性ポリエステル系樹脂 (B)	PET(B1)	対数粘度約0.75dl/gのポリエチレンテレフタレート樹脂	
	PET(B2)	対数粘度約0.6dl/gのポリエチレンテレフタレート樹脂	
	PBT(B3)	対数粘度約0.85dl/gのポリブチレンテレフタレート樹脂	
有機リン系難燃剤 (C) など	リン化合物 (C1)	ビスフェノールAポリ(ジクレジル)ホスフェート(一般式(I)において、 $m_1 \sim m_4 = 1, n = 1, 2, 3$ の混合物)	
	リン化合物 (C2)	ビスフェノールAポリ(ジフェニル)ホスフェート(一般式(I)において、 $m_1 \sim m_4 = 0, n = 5$ )	
	リン化合物 (C3)	ハイドロキノンビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート	
	リン化合物 (C4)	レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート	
	リン化合物 (C5)	トリフェニルフォスフェート	
安定化赤リン系難燃剤 (D)	安定化赤リン (D1)	赤リン含有率約95%、平均粒径25~35 $\mu$ mのフェノール樹脂被覆赤リン	燐化学工業(株)製、ノーバエクセル140
Tg0℃以下のゴム状弾性体 (E)	ゴム状弾性体 (E1)	メタクリル酸を共重合したジエン系ゴム Tg0℃以下	呉羽化学(株)製、EXL-2602
フッ素系樹脂およびシリコン (F)	PTFE (F1)	ポリテトラフルオロエチレン平均粒径0.3 $\mu$ m(1次)、370 $\mu$ m(2次)、見掛け密度0.59g/ml、融点約328℃	ダイキン工業(株)製、ポリフロンFA500
	シリコン (F2)	エポキシ変性ポリオルガノシロキサン	東レ・ダウコーニング・シリコン製、SiパウダーDC-7051
強化充填剤 (G)	マイカ (G1)	平均粒径40 $\mu$ m	山口雲月(株)製、A-41S
	タルク (G2)	平均粒径3.2 $\mu$ m	日本タルク(株)製、マイクロエースK-1
	ガラス繊維 (G3)	繊維径11 $\mu$ m、繊維長3mm	日本電気硝子(株)製、T-195H/PS
エポキシ系化合物 (H)	エポキシ化合物 (H1)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂エポキシ当量約200 2官能	油化シェルエポキシ(株)製、エビコート828
	エポキシ化合物 (H2)	約2官能でエポキシ当量約200のエポキシ化合物	旭電化工業(株)製、アデカスタブEP-22

【0098】また、実施例および比較例における評価は下記の方法で行なった。

【0099】(試料の作製) ペレットを120℃で5時間乾燥後、35t射出成形機を用い、シリンダー温度280℃、金型温度70℃で厚さ1.0mm、1.6mm、3.2mm、6.4mmのバー(いずれも幅12.7mm、長さ127mm)を作製した。

【0100】(流動性) ペレットを120℃で5時間乾燥後、JIS K6730にしたがい、280℃、荷重2160gでメルトインデックス(MI)を測定した。

【0101】(難燃性) UL-94 V規格にしたがって1.0mm、1.6mmのバーの難燃性を評価した。

【0102】(耐熱性) 6.4mmのバーを用い、ASTM D-648にしたがって、荷重0.45MPaで荷重たわみ温度を測定した。

【0103】(耐金型汚染性) ペレットを120℃で5

時間乾燥後、75t射出成形機を用い、シリンダー温度300℃で120×120×2mm形状の平板を50枚連続して成形し、金型表面の変化を目視観察して評価した。

【0104】

◎: 変化なし、光沢がある

○: 若干曇りあり、若干光沢が低下している

△: 曇りあり、光沢が低下している

×: 曇り大、光沢なし。

【0105】(長期安定難燃性) 1.0mm、1.6mmのバーを70℃で400時間処理したのち、処理後のサンプルについて、UL-94 V規格にしたがって難燃性を評価した。

【0106】なお、処理後の難燃性が処理前に比べて、難燃性が変化しないものを○、難燃性が低下しているものを×とした。

【0107】(耐湿熱性) 6. 4mmのバーを121℃の飽和加圧水蒸気下で60時間保持して湿熱処理を行ない、湿熱処理前後のバーの中央部厚さを測定し、以下の\*

\*式によって厚さ変化率を求め評価した。

【0108】

【数1】

$$\text{厚さ変化率 (\%)} = \left( \frac{\text{湿熱処理後のバーの中央部厚さ}}{\text{湿熱処理前のバーの中央部厚さ}} - 1 \right) \times 100$$

【0109】(衝撃強度) 3. 2mmのバーをASTM D-256にしたがって、アイゾット衝撃強度を測定し、評価した。

【0110】実施例1

PC (A1) 80部、PET (B1) 20部、安定化赤リン (D1) 1部、リン系安定剤としてアデカスタブHP-10 (旭電化工業 (株) 製、商品名) 0. 3部を予めドライブレンドしたのち、シリンダー温度を280℃に設定したベント付2軸押出機 (TEX44、日本製鋼所 (株) 製) のホッパーに供給するとともに、リン化合物 (C1) 4部を押出機の液体添加ポンプより途中添加※

※して溶融押出することにより、樹脂組成物をえ、評価した。結果を表1に示す。

【0111】実施例2～10および比較例1～9

10 表2、3に示した成分を表2、3に示した量使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物をえ、評価した。ただし、強化充填剤は溶融混練途中で添加した。結果を表2、3に示す。なお、表3中のnot VはUL-94 V規格外であることを示す。

【0112】

【表2】

表 2

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成 (部)	ポリカーボネート系樹脂 (A)	PC (A1)	80	—	75	80	80	—	80	80	75
		PC (A2)	—	80	—	—	70	60	—	—	—
	熱可塑性ポリエステル系樹脂 (B)	PET (B1)	20	—	—	20	20	—	20	20	25
		PET (B2)	—	20	—	—	30	40	—	—	—
		PBT (B3)	—	—	25	—	—	—	—	—	—
	有機リン系難燃剤 (C) など	リン化合物 (C1)	4	—	5	4	—	4	6	5	8
		リン化合物 (C2)	—	6	—	—	4	6	—	—	—
	安定化赤リン系難燃剤 (D)	安定化赤リン (D1)	1	1	1.5	1.2	1.3	2.5	3	0.7	1.2
	Tg0℃以下のゴム状弾性体 (E)	ゴム状弾性体 (E1)	—	—	—	5	—	—	—	—	—
	フッ素系樹脂およびシリコーン (F)	PTFE (F1)	—	—	—	—	0.2	1	—	0.5	2
		シリコーン (F2)	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—
評価結果	強化充填剤 (G)	マイカ (G1)	—	—	—	—	—	—	13	4	10
		タルク (G2)	—	—	—	—	—	—	—	—	5
		ガラス繊維 (G3)	—	—	—	—	—	—	—	7	5
	エポキシ系化合物 (H)	エポキシ化合物 (H1)	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
		エポキシ化合物 (H2)	—	—	—	—	—	1	—	2	—
	HP-10		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	流動性 (g/10min)		15	17	14	15	16	23	22	11	12
	難燃性 (1.6mm)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
		(1.0mm)	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	耐熱性 (℃)		121	119	122	120	120	122	124	134	136
評価結果	耐金型汚染性		○	○	○	○	○	◎	◎	○	◎
	長期安定難燃性 (1.6mm)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
		(1.0mm)	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	評価		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐湿熱性 (%)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.2	0.3
	衝撃強度 (J/m)		190	150	170	590	150	120	110	100	110

【0113】

\* \* 【表3】

表 3

比較例番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
組成 (部)	ポリカーボネート系樹脂 (A)	PC (A1)	80	75	80	80	75	80	80	40	100
	熱可塑性ポリエステル系樹脂 (B)	PET(B1)	20	25	20	20	25	20	20	60	-
	有機リン系難燃剤 (C) など	リン化合物 (C1)	-	-	-	15	4	8	-	4	4
		リン化合物 (c3)	4	-	-	-	-	-	-	-	-
		リン化合物 (c4)	-	4	-	-	-	-	-	-	-
		リン化合物 (c5)	-	-	5	-	-	-	-	-	-
	安定化赤リン系難燃剤 (D)	安定化赤リン (D1)	1	1.3	1.2	1	7	-	1	1	1
	フッ素系樹脂および (または) シリコーン (F)	PTFE (F1)	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-
エポキシ系化合物 (H)	エポキシ化合物 (H1)	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	
HP - 10		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
評価結果	流動性 (g/10min)	14	19	21	26	10	24	6	30	1	
	難燃性 (1.6mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-1	
	(1.0mm)	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	notV	notV	notV	
	耐熱性 (℃)	117	120	114	95	123	113	123	99	125	
	金型汚染性	○	○	○	×	×	◎	◎	○	◎	
	長期安定難燃性 (1.6mm)	V-1	V-1	V-2	V-1	V-0	V-1	V-2	V-2	V-1	
	(1.0mm)	V-2	V-2	V-2	V-1	V-0	V-2	notV	notV	notV	
	評価	×	×	×	×	○	×	○	○	○	
耐湿熱性 (%)	57	41	62	5	0.3	0.9	0.4	1.2	9		
衝撃強度 (J/m)	140	120	100	120	120	180	90	80	210		

【0114】比較例1、2、3では、有機リン化合物が本発明の範囲外であるため、長期安定難燃性が実施例に比べ劣っており、また耐湿熱性試験後の成形体の変形が大である。比較例4では、有機リン化合物を多量に添加したため、耐熱性が低下し、金型汚染性、長期安定難燃性、耐湿熱性に劣る。比較例5では、安定化赤リンを多量に添加したため、臭気が発生し金型汚染性に劣る。比較例6では、安定化赤リン系難燃剤を添加しないため、長期安定難燃性に劣る。比較例7は、有機リン化合物を添加していないため流動性、難燃性に劣る。比較例8はポリカーボネート系樹脂/熱可塑性ポリエステル系樹脂の重量比率が本発明の範囲外であるため難燃性、耐熱性

が劣る。比較例9では、熱可塑性ポリエステル系樹脂が含まれていないため、流動性に劣り難燃性がえられない。

【0115】以上から明らかであるように、本発明の組成物は、いずれも流動性ととも、難燃性、耐熱性、金型汚染性、長期安定難燃性、耐湿熱性のいずれにおいてもすぐれていることがわかる。

【0116】

【発明の効果】本発明によれば、流動性、難燃性、耐熱性、金型汚染性、長期安定難燃性、耐湿熱性のいずれにおいてもすぐれた特性を有する難燃性熱可塑性樹脂組成物がえられ、工業的に非常に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C O 8 L 67/00

C O 8 L 67/00

// (C O 8 L 69/00

67:00

21:00

27:12

83:04)

(72) 発明者 小山 央

大阪府豊中市東泉丘 3 - 3 - 20 - 302

(72) 発明者 広部 和史

大阪市北区本庄西 3 丁目 2 - 25 - 307